



(19) Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt



(10) DE 103 30 591 A1 2004.06.09

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: 103 30 591.2

(22) Anmeldetag: 07.07.2003

(43) Offenlegungstag: 09.06.2004 *nur Arbeit*

(51) Int Cl. 7: C08L 77/00
C08K 13/02, C08J 5/12, B29C 67/04

(66) Innere Priorität:
102 55 793.4 28.11.2002

(72) Erfinder:
Monsheimer, Sylvia, Dipl.-Ing., 45721 Haltern am See, DE; Grebe, Maik, Dipl.-Ing., 44805 Bochum, DE; Baumann, Franz-Erich, Dipl.-Chem. Dr., 48249 Dülmen, DE; Mügge, Joachim, Dipl.-Chem. Dr., 45721 Haltern am See, DE; Christoph, Wolfgang, Dipl.-Ing., 45768 Marl, DE

(71) Anmelder:
Degussa AG, 40474 Düsseldorf, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Laser-Sinter-Pulver mit Metallseifen, Verfahren zu dessen Herstellung und Formkörper, hergestellt aus diesem Laser-Sinter-Pulver**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Sinterpulver aus Polyamid, welches zusätzlich Metallseifen, insbesondere Salzpartikel einer Alkanmonocarbonäure aufweist, ein Verfahren zum Laser-Sintern sowie Formkörper, hergestellt aus diesem Sinterpulver.

Die mit dem erfindungsgemäßen Pulver gebauten Formkörper zeigen gegenüber herkömmlichen Produkten in ihrem Aussehen und in ihrer Oberflächenbeschaffenheit deutliche Vorteile, besonders was die Wiederverwendbarkeit beim selektiven Laser-Sinter (SLS)-Verfahren angeht.

Zudem weisen Formkörper, hergestellt aus wiederverwendetem erfindungsgemäßen Sinterpulver, auch deutlich verbesserte mechanische Eigenschaften gegenüber Formkörpern auf Basis von wiederverwendetem herkömmlichen Polyamid 12 Pulvern auf, insbesondere beim Elastizitätsmodul, und der Reißdehnung. Zudem weisen solche Formkörper auch eine den Spritzgussformkörpern nahekomende Dichte auf.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Laser-Sinter-Pulver auf Basis von Polyamid, vorzugsweise Polyamid 12, welches Metallseifen(-partikel) aufweist, ein Verfahren zur Herstellung dieses Pulvers sowie Formkörper, hergestellt durch selektives Laser-Sintern dieses Pulvers.

[0002] Die zügige Bereitstellung von Prototypen ist eine in der jüngsten Zeit häufig gestellte Aufgabe. Ein Verfahren, welches besonders gut für den Zweck des Rapid Prototyping geeignet ist, ist das selektive Laser-Sintern. Bei diesem Verfahren werden Kunststoffpulver in einer Kammer selektiv kurz mit einem Laserstrahl belichtet, wodurch die Pulver-Partikel, die von dem Laserstrahl getroffen werden, schmelzen. Die geschmolzenen Partikel verlaufen ineinander und erstarren schnell wieder zu einer festen Masse. Durch wiederholtes Belichten von immer neu aufgebrachten Schichten können mit diesem Verfahren dreidimensionale Körper auch komplexer Geometrie einfach und schnell hergestellt werden.

Stand der Technik

[0003] Das Verfahren des Laser-Sinterns (Rapid Prototyping) zur Darstellung von Formkörpern aus pulverförmigen Polymeren wird ausführlich in den Patentschriften US 6,136,948 und WO 96/06881 (beide DTM Corporation) beschrieben. Eine Vielzahl von Polymeren und Copolymeren wird für diese Anwendung beansprucht, wie z. B. Polyacetat, Polypropylen, Polyethylen, Ionomere und Polyamid.

[0004] In der Praxis hat sich beim Laser-Sintern vor allem Polyamid 12-Pulver (PA 12) für die Herstellung von Formkörpern, insbesondere von technischen Bauteilen bewährt. Die aus PA 12 Pulver gefertigten Teile genügen den hohen Anforderungen, die bezüglich der mechanischen Beanspruchung gestellt werden und kommen damit in ihren Eigenschaften besonders nahe an die späteren Serienteile, die durch Extrusion oder Spritzgießen erstellt werden.

[0005] Gut geeignet ist dabei ein PA 12-Pulver mit einer mittleren Korngröße (d_{50}) von 50 bis 150 μm , wie man es beispielsweise gemäß DE 197 08 946 oder auch DE 44 21 454 erhält.

[0006] Vorzugsweise wird dabei ein Polyamid 12 Pulver mit einer Schmelztemperatur von 185 bis 189 °C, einer Schmelzenthalpie von 112 kJ/mol und einer Erstarrungstemperatur von 138 bis 143 °C, wie es in EP 0 911 142 beschrieben wird.

[0007] Nachteilig bei den derzeit eingesetzten Polyamid-Pulvern sind Einfallstellen, sowie rauе Oberflächen an den Formkörpern, die bei der Wiederverwendung nicht versinterten Materials auftreten. Das fährt dazu, daß ein hoher Anteil an unbenutztem Pulver, sogenanntem Neupulver hinzugegeben werden muß, um diese Effekte zu vermeiden.

[0008] Insbesondere wenn große Anteile an Gebrauchtpulver verwendet werden, also Laser-Sinter-Pulver, welches schon einmal eingesetzt wurde, aber bei diesem Einsatz nicht aufgeschmolzen wurde, wird dieser Effekt beobachtet. Mit den Oberflächendefekten geht häufig eine Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften einher, insbesondere wenn der Formkörper eine rauе Oberfläche annimmt. Die Schädigung kann sich z. B. durch einen abfallenden Elastizitätsmodul, eine verschlechterte Reißdehnung oder ein verschlechtertes Kerbschlagverhalten bemerkbar machen.

Aufgabenstellung

[0009] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es deshalb, ein Laser-Sinter-Pulver bereitzustellen, welches eine bessere Resistenz gegenüber den thermischen Belastungen beim Lasersintern und verbesserte Alterungseigenschaften aufweist und somit besser wiederverwendet ist.

[0010] Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass sich durch Zugabe von Metallseifen zu Polyamiden Sinterpulver herstellen lassen, aus denen sich Formkörper durch Laser-Sintern produzieren lassen, die deutlich unempfindlicher gegenüber den thermischen Belastungen sind als Formkörper aus herkömmlichen Sinter-Pulvern. Dadurch kann z. B. die Auffrischrate, d. h. die Menge unbenutzten Pulvers, die bei der Verwendung von Gebrauchtpulver zugesetzt werden muss, deutlich reduziert werden. Besonders vorteilhaft ist es, wenn nur die durch den Bau von Formteilen verbrauchte Menge ersetzt werden muss, was mit dem erfindungsgemäßigen Pulver (nahezu) erreicht werden kann.

[0011] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist deshalb ein Sinterpulver zum selektiven Laser-Sintern, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass das Pulver zumindest ein Polyamid und zumindest eine Metallseife, ausgewählt aus den Salzen einer Fettsäure mit mindestens 10 C-Atomen, einer Montansäure oder einer Dimerensäure, aufweist.

[0012] Ebenso ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von erfindungsgemäßem Sinterpulver, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass zumindest ein Polyamidpulver mit Metallseifenpartikeln zu einem Sinterpulver trocken oder – als weitere Ausführungsform – in Gegenwart eines Lösungsmittels, in welchem die Metallseifen zumindest eine geringe Löslichkeit aufweisen, vermischt wird und man das

Dispergier-/Lösemittel anschließend wieder entfernt. Es versteht sich von selbst, daß die Schmelztemperaturen der einzusetzenden Metallseifen in beiden Ausführungsformen oberhalb Raumtemperatur liegen müssen. [0013] Außerdem sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung Formkörper, hergestellt durch Laser-Sintern, welche dadurch gekennzeichnet sind, dass sie Metallseife und zumindest ein Polyamid beinhalten.

[0014] Das erfindungsgemäße Sinterpulver hat den Vorteil, dass aus ihm durch Laser-Sintern hergestellte Formkörper auch aus wiederverwendetem Material hergestellt werden können. Es sind deshalb Formkörper zugänglich, die auch nach mehrfacher Wiederverwendung des überschüssigen Pulvers keine Einfallstellen aufweisen. Neben den Einfallstellen entsteht oft eine sehr rauhe Oberfläche, da es zur Alterung des Materials kommt. Die erfindungsgemäßen Formkörper zeigen eine deutlich höhere Beständigkeit gegenüber solchen Alterungsprozessen, was sich durch eine geringe Versprödung, eine gute Reißdehnung und/oder ein gutes Kerbschlagverhalten bemerkbar macht.

[0015] Das erfindungsgemäße Sinterpulver hat außerdem den Vorteil, dass es sehr gut auch nach einer thermischen Alterung als Sinterpulver verwendet werden kann. Dies ist unter anderem auch deshalb sehr gut möglich, weil bei der thermischen Alterung von erfindungsgemäßem Pulver überraschenderweise keine Abnahme der Rekristallisationstemperatur, ja sogar in vielen Fällen ein Anstieg der Rekristallisationstemperatur festgestellt werden kann (gleiches gilt häufig auch für die Kristallisationsenthalpie). Dadurch wird bei der Verbauung von gealtertem erfindungsgemäßem Pulver ein nahezu gleiches Kristallisationsverhalten erreicht wie mit Neupulver. Bisher übliches gealtertes Pulver kristallisiert erst bei deutlich niedrigeren Temperaturen als Neupulver, weshalb beim Verbauen von Altpulver Einfallstellen auftreten.

[0016] Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Sinterpulvers liegt darin, dass es sich in beliebigen Mengen (0 bis 100 Teile) mit einem herkömmlichen Laser-Sinter-Pulver auf Basis von Polyamiden gleicher chemischer Struktur mischen lässt. Das erhaltene Pulvergemisch zeigt gegenüber herkömmlichem Sinterpulver ebenfalls eine verbesserte Beständigkeit gegenüber den thermischen Belastungen beim Lasersintern.

[0017] Außerdem konnte überraschenderweise festgestellt werden, dass Formkörper, hergestellt aus dem erfindungsgemäßen Sinterpulver, auch bei dessen mehrfacher Wiederverwendung gleichbleibend gute mechanische Eigenschaften aufweisen, insbesondere hinsichtlich Elastizitätsmodul, Zugfestigkeit, Dichte und Reißdehnung.

[0018] Das erfindungsgemäße Sinterpulver sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung wird nachfolgend beschrieben, ohne dass die Erfindung darauf beschränkt sein soll.

[0019] Das erfindungsgemäße Sinterpulver zum selektiven Laser-Sintern zeichnet sich dadurch aus, dass das Pulver zumindest ein Polyamid und zumindest eine Metallseife, vorzugsweise ausgewählt aus den Salzen einer Fettsäure mit mindestens 10 C-Atomen, einer Montansäure oder einer Dimersäure, aufweist. Als Polyamid weist das erfindungsgemäße Sinterpulver vorzugsweise ein Polyamid auf, welches pro Carbonamid-Gruppe mindestens 8 Kohlenstoffatome aufweist. Bevorzugt weist das erfindungsgemäße Sinterpulver mindestens ein Polyamid auf, welches 9 oder mehr Kohlenstoffatome pro Carbonamid-Gruppe aufweist. Ganz besonders bevorzugt weist das Sinterpulver zumindest ein Polyamid, ausgewählt aus Polyamid 612 (PA 612), Polyamid 11 (PA 11) und Polyamid 12 (PA 12), auf.

[0020] Das erfindungsgemäße Sinterpulver weist vorzugsweise Polyamid mit einer mittleren Partikelgröße von 10 bis 250 µm, vorzugsweise von 45 bis 100 µm und besonders bevorzugt von 50 bis 80 µm auf.

[0021] Für das Lasersintern ist insbesondere ein Polyamid 12 Sinterpulver geeignet, welches eine Schmelztemperatur von 185 bis 189 °C, vorzugsweise von 186 bis 188 °C, eine Schmelzenthalpie von 112 ± 17 kJ/mol, vorzugsweise von 100 bis 125 kJ/mol und eine Erstarrungstemperatur von 133 bis 148 °C, vorzugsweise von 139 bis 143 °C aufweist. Der Prozess für die Herstellung für die den erfindungsgemäßen Sinterpulvern zugrunde liegenden Polyamidpulver ist allgemein bekannt und kann im Fall von PA 12 z. B. den Schriften DE 29 06 647, DE 35 10 687, DE 35 10 691 und DE 44 21 454, die zum Offenbarungsgehalt der vorliegenden Erfindung gehören sollen, entnommen werden. Das benötigte Polyamidgranulat kann von verschiedenen Herstellern bezogen werden, beispielsweise wird Polyamid 12 Granulat von der Degussa AG unter dem Handelsnamen VESTAMID angeboten.

[0022] Das erfindungsgemäße Sinterpulver weist bezogen auf die Summe der im Pulver vorhandenen Polyamide vorzugsweise von 0,01 bis 30 Gew.-% zumindest einer Metallseife, bevorzugt von 0,1 bis 20 Gew.-% Metallseife, besonders bevorzugt von 0,5 bis 15 Gew.-% Metallseife und ganz besonders bevorzugt von 1 bis 10 Gew.-% Metallseife, jeweils bevorzugt als Partikel auf. Das erfindungsgemäße Sinterpulver kann eine Mischung von Metallseifenpartikeln und Polyamidpartikeln aufweisen oder aber Polyamidpartikel bzw. -pulver, welche eingearbeitete Metallseifen aufweisen. Bei einem Anteil der Metallseifen von unter 0,01 Gew.-% bezogen auf die Summe der im Pulver vorhandenen Polyamide nimmt der gewünschte Effekt der thermischen Stabilität und der Vergilbungsresistenz deutlich ab. Bei einem Anteil der Metallseifen von über 30 Gew.-% bezogen auf die Summe der im Pulver vorhandenen Polyamide verschlechtern sich die mechanischen Eigenschaften wie z. B. die Reißdehnung der aus solchen Pulvern hergestellten Formkörper deutlich.

[0023] Die im erfindungsgemäßen Sinterpulver enthaltenen Metallseifen sind vorzugsweise Salze linearer gesättigter Alkanmonocarbonsäuren, die eine Kettenlänge von C 10 bis C44 (Kettenlänge von 10 bis 44 Kohlen-

stoffatomen), bevorzugt C24 bis C36 aufweisen. Besonders bevorzugt werden Calciumsalze oder Natriumsalze gesättigter Fettsäuren bzw. von Montansäuren eingesetzt. Diese Salze sind günstig zu erhalten und am besten verfügbar.

[0024] Vorteilhaft für die Pulverauftragung auf die zu sinternde Schicht ist es, wenn die Metallseifen die Polyamidkömer in Form feinster Partikel umhüllen, was sich entweder durch Trockenmischen feingepulverter Metallseifen auf das Polyamidpulver oder Nassmischen von Polyamiddispersionen in einem Lösungsmittel, in welchem die Metallseife zumindest eine geringe Restlöslichkeit aufweist, erreichen lässt, da so ausgerüstete Partikel eine besonders gute Rieselfähigkeit aufweisen und auf eine Zugabe von Rieselhilfsmitteln weitestgehend oder sogar vollständig verzichtet werden kann. Man kann aber auch Pulver mit in Masse eincompounderter Metallseife einsetzen, wenn man die Rieselfähigkeit – z. B. durch Aufmischen einer Rieselhilfe – anderweitig gewährleistet. Geeignete Rieselhilfen, wie pyrogenes Aluminiumoxid, pyrogenes Siliziumdioxid oder pyrogenes Titandioxid, sind dem Fachmann bekannt.

[0025] Erfindungsgemäßes Sinterpulver kann deshalb diese oder auch weitere Hilfsstoffe und/oder Füllstoff aufweisen. Solche Hilfsstoffe können z. B. die vorstehend genannten Rieselhilfsmittel, wie z. B. pyrogenes Siliziumdioxid oder auch gefällte Kieselsäuren sein. Pyrogenes Siliziumdioxid wird zum Beispiel unter dem Produktnamen Aerosil®, mit unterschiedlichen Spezifikationen, durch die Degussa AG angeboten. Vorzugsweise weist erfindungsgemäßes Sinterpulver weniger als 3 Gew.-%, vorzugsweise von 0,001 bis 2 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 0,05 bis 1 Gew.-% solcher Hilfsstoffe bezogen auf die Summe der vorhandenen Polyamide auf. Die Füllstoffe können z. B. Glas-, Metall- oder Keramikpartikel, wie z. B. massive oder hohle Glaskugeln, Stahlkugeln oder Metallgrieß oder Buntpigmente, wie z. B. Übergangsmetalloxide sein.

[0026] Die Füllstoffpartikel weisen dabei vorzugsweise eine kleinere oder ungefähr gleich große mittlere Korngröße wie die Partikel der Polyamide auf. Vorzugsweise sollte die mittlere Korngröße d_{50} der Füllstoffe die mittlere Korngröße d_{50} der Polyamide um nicht mehr als 20 %, vorzugsweise um nicht mehr als 15 % und ganz besonders bevorzugt um nicht mehr als 5 % überschreiten. Die Partikelgröße ist insbesondere limitiert durch die zulässige Bauhöhe bzw. Schichtdicke in der Laser-Sinter-Apparatur.

[0027] Vorzugsweise weist erfindungsgemäßes Sinterpulver weniger als 75 Gew.-%, bevorzugt von 0,001 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,05 bis 50 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 0,5 bis 25 Gew.-% solcher Füllstoffe bezogen auf die Summe der vorhandenen Polyamide auf.

[0028] Beim Überschreiten der angegebenen Höchstgrenzen für Hilfs- und/oder Füllstoffe kann es, je nach eingesetztem Füll- oder Hilfsstoff zu deutlichen Verschlechterungen der mechanischen Eigenschaften von Formkörpern kommen, die mittels solcher Sinterpulver hergestellt wurden. Die Überschreitung kann außerdem zu einer Störung der Eigenabsorption des Laserlichts durch das Sinterpulver führen, so dass ein solches Pulver für das selektive Lasersintern nicht mehr einsetzbar ist.

[0029] Das erfindungsgemäße Sinterpulver weist bevorzugt nach einer Wärmealterung des Pulvers eine Rekristallisationstemperatur (Rekristallisationspeak in der DSC) und/oder eine Kristallisationsenthalpie auf, die sich nicht zu kleineren Werten gegenüber dem Neupulver verschiebt. Unter Wärmealterung wird dabei ein Aussetzen des Pulvers für wenige Minuten bis mehrere Tage einer Temperatur im Bereich der Rekristallisationstemperatur bis wenige Grade unterhalb der Schmelztemperatur verstanden. Eine typische künstliche Alterung kann z. B. bei einer Temperatur, die mit einer Abweichung von ca. plusminus 5 K der Rekristallisationstemperatur entspricht, für 5 bis 10, vorzugsweise für 7 Tage erfolgen. Eine Alterung beim Verbauen des Pulvers erfolgt typischerweise bei einer Temperatur von 1 bis 15, vorzugsweise von 3 bis 10 K unterhalb der Schmelztemperatur für wenige Minuten bis zu zwei Tagen, je nachdem wie lange die Bauzeit für das jeweilige Bauteil beträgt. Die Wärmealterung geschieht beim Lasersintern dadurch, dass Pulver, welches beim schichtweisen Aufbau des dreidimensionalen Objekts nicht vom Laserstrahl erfasst wird, während des Bauvorgangs im Bauraum Temperaturen von nur wenigen Grad unterhalb der Schmelztemperatur ausgesetzt werden. Bevorzugtes erfindungsgemäßes Sinterpulver weist nach Wärmealterung des Pulvers eine Rekristallisationstemperatur (einen Rekristallisationspeak) und/oder eine Kristallisationsenthalpie auf, die sich zu größeren Werten hin verschiebt. Vorzugsweise verschieben sich sowohl die Rekristallisationstemperatur als auch die Kristallisationsenthalpie zu größeren Werten. Ganz besonders bevorzugt weist ein erfindungsgemäßes Pulver, welches als Neupulver eine Rekristallisationstemperatur größer 138 °C aufweist, eine Rekristallisationstemperatur als Alt-pulver, welches durch Alterung für 7 Tage bei 135 °C erhalten wurde, auf, die von 0 bis 3, vorzugsweise von 0,1 bis 1 K über der Rekristallisationstemperatur des Neupulvers liegt.

[0030] Die Herstellung der erfindungsgemäßen Sinterpulver ist einfach möglich und erfolgt bevorzugt gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von erfindungsgemäßem Sinterpulver, welches sich dadurch auszeichnet, dass zumindest ein Polyamid mit zumindest einer Metallseife, vorzugsweise mit Pulver von Metallseifenpartikeln vermischt wird. Zum Beispiel kann ein durch Umfällung oder Vermahlung erhaltenes Polyamidpulver in organischem Lösungsmittel gelöst oder suspendiert werden und mit Metallseifenpartikeln vermischt werden oder aber das Polyamidpulver kann in Masse mit Metallseifenpartikeln vermischt werden. Bei dem Arbeiten in einem Lösemittel wird vorzugsweise zumindest eine Metallseife bzw. Metallseifenpartikel, die vorzugsweise zumindest teilweise in einem Lösemittel gelöst vorliegen, mit einer Lösung, die Polyamid auf-

weist, vermischt, wobei die Polyamid aufweisende Lösung das Polyamid entweder gelöst aufweisen kann und das Lasersinterpulver durch Fällen von Polyamid aus der metallseifenhaltigen Lösung erhalten wird oder die Lösung das Polyamid als Pulver suspendiert aufweisen kann und das Lasersinterpulver durch Entfernen des Lösemittels erhalten wird.

[0031] Eine feinteilige Vermischung kann in der einfachsten Ausführungsart des erfindungsgemäßen Verfahrens auf die verschiedensten bekannten Weisen erzielt werden. So kann das Vermischen beispielsweise durch Aufmischen fein gepulverter Metallseifen auf das trockene Polyamidpulver in schnelllaufenden mechanischen Mischern erfolgen oder als Naßmischung in langsamlaufenden Aggregaten – z. B. Schaufeltrockner oder umlaufenden Schneckenmischern (sog. Nautamischern) – oder durch Dispergieren der Metallseife und des Polyamidpulvers in einem organischen Lösungsmittel und anschließende destillative Entfernung des Lösungsmittels. Bei dieser Vorgehensweise ist es günstig, wenn das organische Lösungsmittel die Metallseifen zumindest in geringer Konzentration löst, da bei der Trocknung die Metallseifen in Form feinster Partikel auskristallisieren und das Polyamidkorn umhüllen. Für diese Variante geeignete Lösemittel sind beispielsweise niedere Alkohole mit 1-3 C-Atomen, bevorzugt kann Ethanol als Lösemittel eingesetzt werden.

[0032] Das Polyamidpulver kann bei einer dieser ersten Varianten des erfindungsgemäßen Verfahrens ein bereits als Lasersinterpulver geeignetes Polyamidpulver sein, dem einfach feinteilige Metallseifenpartikel zugesetzt werden. Die Metallseifenpartikel weisen dabei vorzugsweise eine kleinere oder ungefähr gleich große mittlere Korngröße wie die Partikel der Polyamide auf. Vorzugsweise sollte die mittlere Korngröße d_{50} der Metallseifenpartikel die mittlere Korngröße d_{50} der Polyamidpulver um nicht mehr als 20 %, vorzugsweise um nicht mehr als 15 % und ganz besonders bevorzugt um nicht mehr als 5 % überschreiten. Die Korngröße ist insbesondere limitiert durch die zulässige Bauhöhe bzw. Schichtdicke in der Laser-Sinter-Apparatur.

[0033] Es ist ebenso möglich, herkömmliche Sinterpulver mit erfindungsgemäßen Sinterpulvern zu mischen. Auf diese Weise lassen sich Sinterpulver mit einer optimalen Kombination von mechanischen und optischen Eigenschaften herstellen. Das Verfahren zur Herstellung solcher Mischungen kann z. B. DE 34 41 708 entnommen werden.

[0034] In einer weiteren Verfahrensvariante werden eine oder mehrere Metallseifen mit einem, vorzugsweise geschmolzenem Polyamid durch Eincompoundieren gemischt und das erhaltene metallseifenhaltige Polyamid wird durch (Kalt-)Mahlung oder Umfällung zu Lasersinterpulver verarbeitet. Üblicherweise wird bei der Compoundierung ein Granulat erhalten, welches anschließend zu Sinterpulver verarbeitet wird. Diese Umarbeitung kann z. B. durch Vermahlen oder Umfällen erfolgen. Die Verfahrensvariante, bei welcher die Metallseifen eincompoundiert werden, hat gegenüber dem reinen Mischungsverfahren den Vorteil, dass eine homogenerere Verteilung der Metallseifen in dem Sinterpulver erzielt wird.

[0035] In diesem Fall wird man zur Verbesserung des Rieselverhaltens eine geeignete Rieselhilfe, wie pyrogenes Aluminiumoxid, pyrogenes Siliziumdioxid oder pyrogenes Titandioxid, dem gefällten oder kaltgemahlenen Pulver zusetzen.

[0036] In einer weiteren, bevorzugten Verfahrensvariante wird die Metallseife einer ethanolischen Lösung von Polyamid bereits beim Fällprozess dem Polyamid zugemischt. Ein solcher Fällprozess ist beispielsweise in DE 35 10 687 und DE 29 06 647 beschrieben. Mittels dieses Verfahrens kann z. B. Polyamid 12 aus einer ethanolischen Lösung durch kontrollierte Abkühlung nach einem geeigneten Temperaturprogramm ausgefällt werden. Die Metallseifen ergeben bei dieser Vorgehensweise ebenfalls eine feinteilige Umhüllung der Polyamidkörner, wie dies zuvor bei der Suspensionsvariante beschrieben worden ist. Für eine detaillierte Beschreibung des Fällverfahrens wird auf DE 35 10 687 bzw. DE 29 06 647 verwiesen.

[0037] Der Fachmann kann diese Verfahrensvariante in abgewandelter Form auch auf andere Polyamide anwenden, wobei Polyamid und Lösemittel so gewählt werden müssen, dass sich das Polyamid bei einer erhöhten Temperatur in dem Lösemittel löst und dass das Polyamid bei einer niedrigeren Temperatur und/oder beim Entfernen des Lösemittels aus der Lösung ausfällt. Durch Zugabe von Metallseifen, vorzugsweise in Form von Partikeln, zu dieser Lösung und anschließende Trocknung werden die entsprechenden erfindungsgemäßen Polyamid-Lasersinterpulver erhalten.

[0038] Als Metallseifen können z. B. die Salze der Monocarbonsäuren, die handelsübliche Produkte sind und beispielsweise bei der Fa. Clariant unter dem Handelsnamen Licomont® bezogen werden können, eingesetzt werden.

[0039] Zur Verbesserung der Verarbeitungsfähigkeit oder zur weiteren Modifikation des Sinterpulvers können diesem anorganische Buntpigmente, wie z. B. Übergangsmetallocide, Stabilisatoren, wie z. B. Phenole, insbesondere sterisch gehinderte Phenole, Verlaufs- und Rieselhilfsmittel, wie z. B. pyogene Kieselsäuren sowie Füllstoffpartikel zugegeben werden. Vorzugsweise wird, bezogen auf das Gesamtgewicht an Polyamiden im Sinterpulver, soviel dieser Stoffe den Polyamiden zugegeben, dass die für das erfindungsgemäße Sinterpulver angegeben Konzentrationen für Füll- und/oder Hilfsstoffe eingehalten werden.

[0040] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch Verfahren zur Herstellung von Formkörpern durch selektives Lasersintern bei denen erfindungsgemäße Sinterpulver, die Polyamid und Metallseifen, also Salze der Alkanmonocarbonsäuren, vorzugsweise in partikulärer Form aufweisen, eingesetzt werden. Insbesondere

ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Formkörpern durch selektives Lasersintern eines metallseifenhaltigen Fällpulvers auf Basis eines Polyamid 12, welches eine Schmelztemperatur von 185 bis 189 °C, eine Schmelzenthalpie von 112 ± 17 J/g und eine Erstarrungstemperatur von 136 bis 145°C aufweist und dessen Verwendung in US 6,245,281 beschrieben wird.

[0041] Diese Verfahren sind hinlänglich bekannt und beruhen auf dem selektiven Sintern von Polymerpartikeln, wobei Schichten von Polymerpartikeln kurz einem Laserlicht ausgesetzt werden und so die Polymerpartikel, die dem Laserlicht ausgesetzt waren, miteinander verbunden werden. Durch die aufeinanderfolgende Versinterung von Schichten von Polymerpartikeln werden dreidimensionale Objekte hergestellt. Einzelheiten zum Verfahren des selektiven Laser-Sinterns sind z. B. den Schriften US 6,136,948 und WO 96/06881 zu entnehmen.

[0042] Die erfindungsgemäßen Formkörper, die durch selektives Laser-Sintern hergestellt werden, zeichnen sich dadurch aus, dass sie ein metallseifenhaltiges Polyamid aufweisen. Vorzugsweise weisen die erfindungsgemäßen Formkörper zumindest ein Polyamid auf, welches pro Carbonamid-Gruppe mindestens 8 Kohlenstoffatome aufweist. Ganz besonders bevorzugt weisen erfindungsgemäße Formkörper zumindest ein Polyamid 612, Polyamid 11 und/oder ein Polyamid 12 und zumindest eine Metallseife auf.

[0043] Die in dem erfindungsgemäßen Formkörper vorhandene Metallseife basiert auf linearen gesättigten Alkanmonocarbonsäuren, die eine Kettenlänge von C10 bis C44, bevorzugt C24 bis C36 aufweisen. Vorzugsweise handelt es sich bei den Metallseifen um Calciumsalze oder Natriumsalze von gesättigten Fettsäuren oder von Montansäuren. Vorzugsweise weist der erfindungsgemäße Formkörper, bezogen auf die Summe der im Formkörper vorhandenen Polyamide, von 0,01 bis 30 Gew.-% an Metallseifen, bevorzugt von 0,1 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,5 bis 15 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 1 bis 10 Gew.-% auf.

[0044] Die Formkörper können außerdem Füllstoffe und/oder Hilfsstoffe, wie z. B. thermische Stabilisatoren und/oder Oxidationsstabilisatoren wie z. B. sterisch gehinderte Phenolderivate aufweisen. Füllstoffe können z. B. Glas-, Keramikpartikel und auch Metallpartikel wie zum Beispiel Eisenkugeln, bzw. entsprechende Hohlkugeln sein. Bevorzugt weisen die erfindungsgemäßen Formkörper Glaspartikel, ganz besonders bevorzugt Glaskugeln auf. Vorzugsweise weisen erfindungsgemäße Formkörper weniger als 3 Gew.-%, vorzugsweise von 0,001 bis 2 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 0,05 bis 1 Gew.-% solcher Hilfsstoffe bezogen auf die Summe der vorhandenen Polyamide auf. Ebenso bevorzugt weisen erfindungsgemäße Formkörper weniger als 75 Gew.-%, bevorzugt von 0,001 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,05 bis 50 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 0,5 bis 25 Gew.-% solcher Füllstoffe bezogen auf die Summe der vorhandenen Polyamide auf.

[0045] Die erfindungsgemäßen Formkörper können insbesondere auch dadurch hergestellt werden, dass ein erfindungsgemäßes Sinterpulver als gealtertes Material (Alterung wie oben beschrieben) eingesetzt wird, wobei dieses einen Rekristallisationspeak und eine Kristallisationsenthalpie aufweist, die jeweils nicht kleiner sind als die des nicht gealterten Materials. Vorzugsweise wird ein erfindungsgemäßer Formkörper unter Verwendung eines gealterten Materials eingesetzt, welches einen höheren Rekristallisationspeak und eine höhere Kristallisationsenthalpie als das nicht gealterte Material aufweist. Die Formkörper weisen trotz der Verwendung von Altpulver nahezu die gleichen Eigenschaften auf wie aus Neupulver hergestellte Formkörper.

[0046] Die folgenden Beispiele sollen das erfindungsgemäße Sinterpulver sowie dessen Verwendung beschreiben, ohne die Erfindung auf die Beispiele einzuschränken.

[0047] Die in den nachfolgenden Beispielen durchgeführte Bestimmung der BET-Oberfläche erfolgte nach DIN 66131. Die Schüttdichte wurde mit einer Apparatur gemäß DIN 53466 ermittelt. Die Messwerte der Laserbeugung wurden an einem Malvern Mastersizer S, Ver. 2.18 erhalten.

Ausführungsbeispiel

Beispiel 1: Einarbeitung von Natriummontanat durch Umfällung

[0048] 40 kg ungeregeltes, durch hydrolytische Polymerisation hergestelltes PA 12 (Die Herstellung eines solchen Polyamids wird z. B. in DE 21 52 194, DE 25 45 267 oder DE 35 1 0690 beschrieben.) mit einer relativen Lösungsviskosität η_{rel} von 1.61 (in angesäuertem m-Kresol) und einem Endgruppengehalt von 72 mmol/kg COOH bzw. 68 mmol/kg NH₂ werden mit 0,3 kg IRGANOX® 1098 und 0,8 kg Natriummontanat (Licomont® NAV101) sowie 350 l Ethanol, vergällt mit 2-Butanon und 1 % Wassergehalt, innerhalb von 5 Stunden in einem 0,8 m³-Rührkessel (D = 90 cm, h = 170 cm) auf 145 °C gebracht und unter Röhren (Blattrührer, d = 42 cm, Drehzahl = 91 Upm) 1 Stunde bei dieser Temperatur belassen. Anschließend wird die Manteltemperatur auf 120 °C reduziert und mit einer Kühlrate von 45 K/h bei der derselben Rührerdrehzahl die Innentemperatur auf 120 °C gebracht. Von jetzt an wird bei gleicher Kühlrate die Manteltemperatur 2K bis 3 K unter der Innentemperatur gehalten. Die Innentemperatur wird mit gleicher Kühlrate auf 117 °C gebracht und dann 60 Minuten konstant gehalten. Danach wird mit einer Kühlrate von 40 K/h die Innentemperatur auf 111 °C gebracht. Bei dieser Temperatur setzt die Fällung ein, erkennbar an der Wärmeentwicklung. Nach 25 Minuten fällt die Innen-

temperatur ab, was das Ende der Fällung anzeigt. Nach Abkühlen der Suspension auf 75 °C wird die Suspension in einen Schaufeltrockner überführt. Das Ethanol wird daraus bei laufendem Rührwerk bei 70 °C und 400 mbar abdestilliert, und der Rückstand anschließend bei 20 mbar und 85 °C 3 Stunden nachgetrocknet. Von dem erhaltenen Produkt wurde eine Siebanalyse durchgeführt, die folgendes Ergebnis lieferte:

| | |
|--|-----------------------|
| Siebanalyse: | < 32µm: 8 Gew.-% |
| | < 40µm: 17 Gew.-% |
| | < 50µm: 46 Gew.-% |
| | < 63µm: 85 Gew.-% |
| | < 80µm: 95 Gew.-% |
| | < 100µm: 100 Gew.-% |
| BET: | 6,8 m ² /g |
| Schüttdichte: | 433 g/l |
| Laserbeugung: d(10%): 44µm, d(50 %): 69µm, d(90%): 97µm, | |

Beispiel 2: Einarbeitung von Natriummontanat durch Compoundierung und Umfällung

[0049] 40 kg ungeregeltes, durch hydrolytische Polymerisation hergestelltes PA 12 mit einer relativen Lösungsviskosität $\eta_{rel.}$ von 1.61 (in angesäuertem m-Kresol) und einem Endgruppengehalt von 72mmol/kg COOH bzw. 68mmol/kg NH₂ werden mit 0,3 kg IRGANOX® 245 und 0,8 kg Natriummontanat (Licomont® NAV101) bei 225 °C in einer Zweiwellen-Compoundiermaschine (Berstorf ZE25) extrudiert und als Strang granuliert. Dieses Compound wird anschließend mit 350 l Ethanol, vergällt mit 2-Butanon und 1 % Wassergehalt, innerhalb von 5 Stunden in einem 0,8 m³-Rührkessel (D = 90 cm, h = 170cm) auf 145 °C gebracht und unter Röhren (Blattrührer, d = 42 cm, Drehzahl = 91 Upm) 1 Stunde bei dieser Temperatur belassen. Anschließend wird die Manteltemperatur auf 120 °C reduziert und mit einer Kühlrate von 45 K/h bei der derselben Rührerdrehzahl die Innentemperatur auf 120 °C gebracht. Von jetzt an wird bei gleicher Kühlrate die Manteltemperatur 2K–3 K unter der Innentemperatur gehalten. Die Innentemperatur wird mit gleicher Kühlrate auf 117 °C gebracht und dann 60 Minuten konstant gehalten. Danach wird mit einer Kühlrate von 40 K/h die Innentemperatur auf 111 °C gebracht. Bei dieser Temperatur setzt die Fällung ein, erkennbar an der Wärmeentwicklung. Nach 25 Minuten fällt die Innentemperatur ab, was das Ende der Fällung anzeigt. Nach Abkühlen der Suspension auf 75 °C wird die Suspension in einen Schaufeltrockner überführt. Das Ethanol wird daraus bei laufendem Rührwerk bei 70 °C/400 mbar abdestilliert, und der Rückstand anschließend bei 20 mbar/85 °C 3 Stunden nachgetrocknet. Von dem erhaltenen Produkt wurde eine Siebanalyse durchgeführt, die folgendes Ergebnis lieferte:

| | |
|---|-----------------------|
| Siebanalyse: | < 32µm: 11 Gew.-% |
| | < 40µm: 18 Gew.-% |
| | < 50µm: 41 Gew.-% |
| | < 63µm: 83 Gew.-% |
| | < 80µm: 99 Gew.-% |
| | < 100µm: 100 Gew.-% |
| BET: | 7,3 m ² /g |
| Schüttdichte: | 418 g/l |
| Laserbeugung: d(10 %): 36 µm, d(50 %): 59 µm, d(90 %): 78 µm, | |

Beispiel 3: Einarbeitung von Natriummontanat in ethanolischer Suspension

[0050] Man verfährt wie in Beispiel 1 beschrieben, jedoch wird die Metallseife nicht zu Beginn zugegeben sondern es werden 0,4 kg Natriummontanat (Licomont® NAV 101) bei 75 °C erst nach der Fällung der fällungsfrischen Suspension im Schaufeltrockner zugesetzt. Die Trocknung sowie die weitere Aufarbeitung erfolgt wie unter Beispiel 1 beschrieben.

Siebanalyse: $< 32\mu\text{m}$: 6 Gew.-%
 $< 40\mu\text{m}$: 19 Gew.-%
 $< 50\mu\text{m}$: 44 Gew.-%
 $< 63\mu\text{m}$: 88 Gew.-%
 $< 80\mu\text{m}$: 94 Gew.-%
 $< 100\mu\text{m}$: 100 Gew.-%

BET: 5,9 m²/g

Schüttdichte: 453 g/l

Laserbeugung: d(10 %): 47 µm, d(50 %): 63 µm, d(90 %): 99 µm,

Beispiel 4: Einarbeitung von Calciummontanat in ethanolischer Suspension:

[0051] Man verfährt wie in Beispiel 3 beschrieben, setzt jedoch 0,4 kg Calciummontanat (Licmont® CAV 102P) bei 75 °C der fällungsfrischen Suspension im Schaufeltrockner zu und trocknet wie unter Beispiel 1 beschrieben zu Ende.

Siebanalyse: $< 32\mu\text{m}$: 6 Gew.-%
 $< 40\mu\text{m}$: 17 Gew.-%
 $< 50\mu\text{m}$: 49 Gew.-%
 $< 63\mu\text{m}$: 82 Gew.-%
 $< 80\mu\text{m}$: 97 Gew.-%
 $< 100\mu\text{m}$: 100 Gew.-%

BET: 5,4 m²/g

Schüttdichte: 442 g/l

Laserbeugung: d(10 %): 49 µm, d(50 %): 66 µm, d(90 %): 94 µm,

Beispiel 5: Einarbeitung von Magnesiumstearat in ethanolischer Suspension

[0052] Man verfährt wie in Beispiel 3 beschrieben, setzt jedoch 0,4 kg Magnesiumstearat (1 Gew.-%) bei 75 °C der fällungsfrischen Suspension im Schaufeltrockner zu und trocknet wie unter Beispiel 1 beschrieben zu Ende.

| | |
|---|-----------------------|
| Siebanalyse: | < 32µm: 5 Gew.-% |
| | < 40µm: 14 Gew.-% |
| | < 50µm: 43 Gew.-% |
| | < 63µm: 89 Gew.-% |
| | < 80µm: 91 Gew.-% |
| | < 100µm: 100 Gew.-% |
| BET: | 5,7 m ² /g |
| Schüttdichte: | 447 g/l |
| Laserbeugung: d(10 %): 44 µm, d(50 %): 59 µm, d(90 %): 91 µm, | |

Beispiel 6: Einarbeitung von Natriummontanat durch Umfällung

[0053] 40 kg ungeregeltes PA12 wie in Beispiel 1 werden mit 0,2 kg Lowinox BHT® (= 2,6-Di-tert.butyl-4-methyl-phenol) und 0,4 kg (1 Gew.-%) Natriummontanat (Licomont® NAV 101) mit 350 l Ethanol, vergällt mit 2-Butanon und 1 % Wassergehalt, innerhalb von 5 Stunden in einem 0,8 m³-Rührkessel (D = 90cm, h = 170cm) auf 145 °C gebracht und unter Röhren (Blattrührer, d = 42cm, Drehzahl = 89 Upm) 1 Stunde bei dieser Temperatur belassen. Anschließend wird die Manteltemperatur auf 120 °C reduziert und mit einer Kühlrate von 45 K/h bei der derselben Rührerdrehzahl die Innentemperatur auf 125 °C gebracht. Von jetzt an wird bei gleicher Kühlrate die Manteltemperatur 2K-3K unter der Innentemperatur gehalten. Die Innentemperatur wird mit gleicher Kühlrate auf 117 °C gebracht und dann 60 Minuten konstant gehalten. Danach wird mit einer Kühlrate von 40 K/h die Innentemperatur auf 110 °C gebracht. Bei dieser Temperatur setzt die Fällung, erkennbar an der Wärmeentwicklung, ein. Nach 20 Minuten fällt die Innentemperatur mit dem Ende der Fällung ab. Nach Abkühlen der Suspension auf 75 °C wird die Suspension in einen Schaufeltrockner überführt. Das Ethanol wird daraus bei laufendem Rührwerk bei 70 °C/400 mbar abdestilliert, und der Rückstand anschließend bei 20mbar/85°C 3 Stunden nachgetrocknet.

| | |
|---|-----------------------|
| Siebanalyse: | < 32µm: 4 Gew.-% |
| | < 40µm: 19 Gew.-% |
| | < 50µm: 44 Gew.-% |
| | < 63µm: 83 Gew.-% |
| | < 80µm: 91 Gew.-% |
| | < 100µm: 100 Gew.-% |
| BET: | 6,1 m ² /g |
| Schüttdichte: | 442 g/l |
| Laserbeugung: d(10 %): 44 µm, d(50 %): 68 µm, d(90 %): 91 µm, | |

Beispiel 7: Einarbeitung von Calciummontanat durch Umfällung

[0054] 40 kg ungeregeltes PA12 wie in Beispiel 1 werden mit 0,2 kg Lowinox TBP6® (= 4,4'-Thio-bis(2-tert.butyl-5-methyl-phenol) und 0,4 kg (1 Gew.-%) Calciummontanat (Licomont® CAV 102P) mit 350 l Ethanol, vergällt mit 2-Butanon und 1 % Wassergehalt, innerhalb von 5 Stunden in einem 0,8 m³-Rührkessel (D = 90cm, h = 170cm) auf 145 °C gebracht und unter Röhren (Blattrührer, d = 42 cm, Drehzahl = 90 Upm) 1 Stunde bei dieser Temperatur belassen. Anschließend wird die Manteltemperatur auf 120 °C reduziert und mit einer Kühlrate von 45 K/h bei der derselben Rührerdrehzahl die Innentemperatur auf 125 °C gebracht. Von jetzt an wird bei gleicher Kühlrate die Manteltemperatur 2K-3K unter der Innentemperatur gehalten. Die Innentemperatur wird mit gleicher Kühlrate auf 117 °C gebracht und dann 60 Minuten konstant gehalten. Danach wird mit einer Kühlrate von 40 K/h die Innentemperatur auf 110 °C gebracht. Bei dieser Temperatur setzt die Fällung, erkennbar an der Wärmeentwicklung, ein. Nach 20 Minuten fällt die Innentemperatur ab, die Fällung ist dann beendet. Nach

Abkühlen der Suspension auf 75 °C wird die Suspension in einen Schaufeltrockner überführt. Das Ethanol wird daraus bei laufendem Rührwerk bei 70 °C/400 mbar abdestilliert, und der Rückstand anschließend bei 20 mbar/85 °C 3 Stunden

nachgetrocknet.

| | |
|--------------|---------------------|
| Siebanalyse: | < 32µm: 7 Gew.-% |
| | < 40µm: 18 Gew.-% |
| | < 50µm: 47 Gew.-% |
| | < 63µm: 85 Gew.-% |
| | < 80µm: 92 Gew.-% |
| | < 100µm: 100 Gew.-% |

BET: 6,6m²/g

Schüttdichte: 441g/l

Laserbeugung: d(10 %): 43 µm, d(50 %): 69 µm, d(90 %): 94 µm,

Beispiel 8: Einarbeitung von Zinkstearat im Dry Blend

[0055] Zu 2 kg (100 Teile)Polyamid 12-Pulver, hergestellt gemäß DE 29 06 647 mit einem mittleren Korn-durchmesser d_{50} von 57 µm (Laserbeugung) und einer Schüttdichte gemäß DIN 53466 von 460 g/l wird 20 g (1 Teil) Zinkstearat im Dry-Blend-Verfahren unter Benutzung eines Henschelmischers FML10/KM23 bei 700 U/min bei 50 °C 3 Minuten gemischt. Anschließend wurden 2 g Aerosil 200 (0,1 Teile) bei Raumtemperatur und 500 U/min 3 Minuten untergemischt.

Beispiel 9: Einarbeitung von Calciummontanat im Dry Blend

[0056] Zu 2 kg (100 Teile)Polyamid 12-Pulver, hergestellt gemäß DE 29 06 647 mit einem mittleren Korn-durchmesser d_{50} von 65 µm (Laserbeugung) und einer Schüttdichte gemäß DIN 53466 von 472 g/l wird 60 g (3 Teile) Calciummontanat zusammen mit 1 g Aerosil 200 (0,05 Teile) im Dry-Blend-Verfahren unter Benutzung eines Henschelmischers FML10/KM23 bei 400 U/min bei Raumtemperatur 3 Minuten gemischt.

Beispiel 10: Einarbeitung von Calciumstearat im Dry Blend

[0057] Zu 2 kg (100 Teile)Polyamid 12-Pulver, hergestellt gemäß DE 29 06 647 mit einem mittleren Korn-durchmesser d_{50} von 48 µm (Laserbeugung) und einer Schüttdichte gemäß DIN 53466 von 450 g/l wird 10 g (0,5 Teile) Calciumstearat im Dry-Blend-Verfahren unter Benutzung eines Henschelmischers FML10/KM23 bei 400 U/min 5 Minuten gemischt bei Raumtemperatur.

Bespiel 11: Vergleichsbeispiel (nicht erfindungsgemäß):

[0058] 40 kg ungeregeltes, durch hydrolytische Polymerisation hergestelltes PA 12 mit einer relativen Lösungsviskosität η_{rel} von 1.61 (in angesäuertem m-Kresol) und einem Endgruppengehalt von 72 mmol/kg COOH bzw. 68 mmol/kg NH₂ werden mit 0,3 kg IRGANOX[®] 1098 in 350 l Ethanol, vergällt mit 2-Butanon und 1 % Wassergehalt, innerhalb von 5 Stunden in einem 0,8 m³-Rührkessel (D = 90 cm, h = 170cm) auf 145 °C gebracht und unter Rühren (Blatträger, d = 42 cm, Drehzahl = 91 Upm) 1 Stunde bei dieser Temperatur belassen. Anschließend wird die Manteltemperatur auf 120 °C reduziert und mit einer Kühlrate von 45 K/h bei der derselben Rührerdrehzahl die Innentemperatur auf 120 °C gebracht. Von jetzt an wird bei gleicher Kühlrate die Manteltemperatur 2K–3 K unter der Innentemperatur gehalten. Die Innentemperatur wird mit gleicher Kühlrate auf 117 °C gebracht und dann 60 Minuten konstant gehalten. Danach wird mit einer Kühlrate von 40 K/h die Innentemperatur auf 111 °C gebracht. Bei dieser Temperatur setzt die Fällung ein, erkennbar an der Wärmeeentwicklung. Nach 25 Minuten fällt die Innentemperatur ab, was das Ende der Fällung anzeigen. Nach Abkühlen der Suspension auf 75 °C wird die Suspension in einen Schaufeltrockner überführt. Das Ethanol wird daraus bei laufendem Rührwerk bei 70 °C/400 mbar abdestilliert, und der Rückstand anschließend bei 20 mbar/85 °C

3 Stunden nachgetrocknet.

Siebanalyse:

| | |
|----------|-----------|
| < 32µm: | 7 Gew -% |
| < 40µm: | 16 Gew -% |
| < 50µm: | 44 Gew -% |
| < 63µm: | 85 Gew -% |
| < 80µm: | 92 Gew -% |
| < 100µm: | 100Gew.-% |

BET: 6,9 m²/g

Schüttdichte: 429 g/l

Laserbeugung: d(10 %): 42 µm, d(50 %): 69 µm, d(90 %): 91 µm

Weiterverarbeitung und Alterungsversuche:

[0059] Alle Proben aus den Beispielen 1 bis 7 und 11 wurden in einem Mixaco-Mischer CM50 D, 150 U/min, 1 Minute lang mit 0,1 Gew.-% Aerosil 200 versetzt. Teile der erhaltenen Pulver aus den Beispielen 1 bis 11 wurden im Vakuumtrockenschrank für 7 Tage bei 135 °C künstlich gealtert und anschließend ohne Zugabe von neuem Pulver auf einer Laser-Sinter-Maschine verbaut. An den Bauteilen gemäß wurden mechanische Werte mittels Zugversuch nach EN ISO 527 ermittelt (Tabelle 1). Die Dichte wurde nach einem vereinfachten internen Verfahren ermittelt. Dazu werden die hergestellten Zugstäbe nach ISO 3167 (multi purpose test specimen) vermessen und daraus das Volumen berechnet, das Gewicht der Zugstäbe bestimmt und aus Volumen und Gewicht die Dichte berechnet. Zugstäbe und Bauteile gemäß ISO 3167 wurden zu Vergleichzwecken auch aus Neupulver (nicht gealtertem Pulver) hergestellt. Die Herstellung erfolgte jeweils auf einer Laser-Sinter-Maschine EOSINT P360 der Firma EOS GmbH.

Tabelle 1: mechanische Werte an künstlich gealtertem Pulver im Vergleich mit nicht gealtertem Pulver

| | Reißdehnung in % | Elastizitätsmodul in N/mm ² | Dichte in g/cm ³ |
|--|------------------|--|-----------------------------|
| Teile aus Standardpulver gemäß Beispiel 11, nicht gealtert | 21,2 | 1641 | 0,96 |
| Teile aus Standardpulver gemäß Beispiel 11, gealtert | 9,4 | 244 | 0,53 |
| Teile aus Beispiel 3, nicht gealtert | 18,9 | 1573 | 0,95 |
| Teile aus Beispiel 1, gealtert | 19,5 | 1640 | 0,95 |
| Teile aus Beispiel 2, gealtert | 18,6 | 1566 | 0,95 |
| Teile aus Beispiel 3, gealtert | 19,8 | 1548 | 0,94 |
| Teile aus Beispiel 4, gealtert | 18,1 | 1628 | 0,95 |
| Teile aus Beispiel 5, gealtert | 14,2 | 1899 | 0,97 |
| Teile aus Beispiel 6, gealtert | 19,6 | 1560 | 0,94 |
| Teile aus Beispiel 7, gealtert | 21,8 | 1558 | 0,95 |
| Teile aus Beispiel 8, gealtert | 15,2 | 1731 | 0,96 |
| Teile aus Beispiel 9, gealtert | 15,6 | 1734 | 0,95 |
| Teile aus Beispiel 10, gealtert | 5,6 | 1664 | 0,96 |

[0060] Wie der Tabelle 1 zu entnehmen ist, werden durch das Einmischen von Metallseifen die nachfolgend beschriebenen Verbesserungen erzielt. Die Dichte nach der Alterung bleibt durch die Modifikation etwa auf dem Niveau wie bei einem Neupulver. Auch die mechanischen Eigenschaften wie die Reißdehnung und der Elastizitätsmodul verbleiben trotz Alterung des Pulvers auf hohem Niveau.

Versuch zur Kreislaufverarbeitung

[0061] in Pulver, hergestellt gemäß Beispiel 3 und ein Vergleichspulver, hergestellt gemäß Vergleichsbeispiel, wobei jeweils auf eine künstliche Alterung verzichtet wurde, wurden außerdem auf einer Laser-Sinter-Maschine (EOSINT P360 der Firma EOS GmbH) im Kreislauf, das heißt, dass eingesetztes, aber nicht versinteretes Pulver im nächsten Bauprozess wieder eingesetzt wird, verarbeitet. Nach jedem Durchlauf wurde durch Zugabe von 20 % unbenutztem Pulver das wiedereingesetzte Pulver aufgefrischt. An den Bauteilen wurden mechanische Werte mittels Zugversuch nach EN ISO 527 ermittelt. Die Dichte wurde nach dem vereinfachten internen Verfahren, wie oben beschrieben, ermittelt. In Tabelle 2 sind die Messwerte von Bauteilen, die durch die Kreislaufverarbeitung erhalten wurden, aufgeführt.

Tabelle 2: Kreislaufverarbeitung

| | Material aus Beispiel 3 | | | Vergleichsbeispiel | | |
|--------------|--------------------------|------------------|--------------------|--------------------------|------------------|--------------------|
| | Bauteildichte [g/cm³] | E-Modul [Mpa] | Reißdehnung [%] | Bauteildichte [g/cm³] | E-Modul [MPa] | Reißdehnung [%] |
| 1. Durchlauf | 0,95 | 1573 | 18,9 | 0,95 | 1603 | 17,8 |
| 3. Durchlauf | 0,96 | 1595 | 21,5 | 0,88 | 1520 | 15,2 |
| 6. Durchlauf | 0,97 | 1658 | 29 | 0,8 | 1477 | 14,9 |

[0062] Der Tabelle 2 ist eindeutig zu entnehmen, dass auch beim 6. Durchlauf weder die Dichte noch die mechanischen Eigenschaften des aus einem erfindungsgemäßen Pulver hergestellten Bauteil nachlassen. Im Gegensatz dazu nehmen die Dichte und die mechanischen Eigenschaften des aus dem Vergleichspulver hergestellten Bauteil mit der Anzahl der Durchläufe deutlich ab.

[0063] Zur weiteren Untersuchung von erfindungsgemäßem Pulver wurden sowohl an erfindungsgemäß hergestelltem Pulver als auch an Proben von Bauteilen DSC-Untersuchungen nach DIN 53765 mit einem DSC-Gerät (Perkin Elmer DSC 7) durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle 3 zusammengefasst. In der Spalte "Verfahren gemäß" ist angegeben, nach welchem Verfahren die Pulver hergestellt wurden, wobei jeweils in der Spalte "Metallseife" angegeben wurde, ob, welche und wie viel Metallseife bei der Herstellung des Pulvers eingesetzt wurde. Die Bauteile entsprechen wiederum ISO 3167 und wurden wie oben beschrieben erhalten. Charakteristisch für die erfindungsgemäßen Pulver bzw. für Bauteile, die aus dem erfindungsgemäßen Pulver hergestellt wurden, ist eine zum nicht modifizierten Pulver erhöhte Schmelzenthalpie, sowie eine deutlich erhöhte Rekristallisationstemperatur. Die Kristallisationsenthalpie ist ebenfalls erhöht. Die Werte beziehen sich auf wie weiter oben beschriebenes künstlich gealtertes Pulver bzw. auf Bauteile, die aus diesem gealterten Pulver hergestellt wurden.

Tabelle 3: Werte der DSC-Messung

| Metallseife | 1. Aufheizen | Abkühlen | Abkühlen | 2. Aufheizen | | Verfahren gemäß | |
|--|--------------|----------|----------|------------------|-----------------------------|--------------------|--|
| | | | | Schmelzenthalpie | Rekristallisa- tionspeak | | |
| | | | | | | | |
| Bauteil (aus künstlich gealtertem Pulver) | | | | ΔH _S | T _{KP} | ΔH _K | |
| 1 % Licomont NaV 101 | 92 | 138 | 65 | 73 | | Beispiel 3 | |
| 2 % Licomont NaV 101 | 95 | 139 | 69 | 74 | | Beispiel 3 | |
| 3 % Licomont NaV 101 | 88 | 140 | 70 | 70 | | Beispiel 3 | |
| 5 % Licomont NaV 101 | 88 | 140 | 70 | 72 | | Beispiel 3 | |
| 1 % Zn Stearat | 97 | 138 | 70 | 78 | | Beispiel 8 | |
| 1 % CaStearat | 99 | 139 | 69 | 71 | | Beispiel 8 | |
| 1 % MgStearat | 101 | 139 | 70 | 73 | | Beispiel 8 | |
| Standardmaterial | 88 | 131 | 58 | 60 | | Beispiel 11 | |
| Bauteil (aus nicht gealtertem Pulver) | | | | | | | |
| Standardmaterial | 106 | 136 | 63 | 67 | | Beispiel 11 | |

[0064] Wie der Tabelle zu entnehmen ist, sind die Bauteile aus gealterten, erfindungsgemäß modifizierten Pulver bezüglich ihrer kristallinen Eigenschaften den Bauteilen aus einem unbenutzten Pulver ähnlich, während das Bauteil aus gealtertem Vergleichspulver (Standardmaterial) deutlich abweichende Eigenschaften aufweist. Bezüglich der Rekristallisationstemperatur und der Kristallisationsenthalpie kann außerdem festgestellt werden, dass das Metallseifen aufweisende Pulver als Altpulver eine gleiche oder sogar höhere Rekristallisa-

tionstemperatur und Kristallisationsenthalpie gegenüber dem unbehandelten Neupulver aufweist. Im Gegensatz dazu nimmt die Rekristallisationstemperatur und die Kristallisationsenthalpie beim unbehandelten Altpulver gegenüber dem Neupulver ab.

Patentansprüche

1. Sinterpulver zum selektiven Laser-Sintern, dadurch gekennzeichnet, dass das Pulver zumindest ein Polyamid und zumindest eine Metallseife, ausgewählt aus den Salzen einer Fettsäure mit mindestens 10 C-Atomen, einer Montansäure oder einer Dimersäure, aufweist.
2. Sinterpulver nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es ein Polyamid aufweist, welches pro Carbonamid-Gruppe zumindest 8 Kohlenstoffatome aufweist.
3. Sinterpulver nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es Polyamid 612, Polyamid 11 oder Polyamid 12 oder Copolyamide basierend auf den vorgenannten Polyamiden aufweist.
4. Sinterpulver nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Pulver bezogen auf die Summe der im Pulver vorhandenen Polyamide von 0,01 bis 30 Gew.-% Metallseife aufweist.
5. Sinterpulver nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Pulver bezogen auf die Summe der im Pulver vorhandenen Polyamide von 0,5 bis 15 Gew.-% Metallseife aufweist.
6. Sinterpulver nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Pulver eine Mischung von feinteiligen Metallseifenpartikeln und Polyamidpartikeln aufweist.
7. Sinterpulver nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Pulver in Polyamidpartikeln eingearbeitete Metallseifen aufweist.
8. Sinterpulver nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallseifen Alkali- oder Erdalkalisalze der zugrunde liegenden Alkanmonocarbonsäuren oder Dimersäuren sind.
9. Sinterpulver nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass nach Wärmealterung des Pulvers der Rekristallisationspeak und/oder die Kristallisationsenthalpie des Pulvers sich nicht zu kleineren Werten verschiebt.
10. Sinterpulver nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass nach Wärmealterung des Pulvers der Rekristallisationspeak und/oder die Kristallisationsenthalpie sich zu größeren Werten verschiebt.
11. Sinterpulver nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallseifen Natrium- oder Calciumsalze der zugrunde liegenden Alkanmonocarbonsäuren oder Dimersäuren sind.
12. Sinterpulver nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 11 dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich Hilfsstoffe und/oder Füllstoff aufweist.
13. Sinterpulver nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass es als Hilfsstoff Rieselhilfsmittel aufweist.
14. Sinterpulver nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, dass es als Füllstoff Glaspartikel aufweist.
15. Verfahren zur Herstellung von Sinterpulver gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest ein Polyamid mit einer Metallseife vermischt wird.
16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass durch Umfällung oder Vermahlung erhaltenes Polyamidpulver in organischem Lösungsmittel gelöst oder suspendiert oder in Masse mit Metallseifenpartikeln vermischt wird.
17. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallseifen in eine Schmelze von Polyamid eincompoundiert werden und das erhaltene metallseifenhaltige Polyamid durch Fällung oder Vermahlung

lur zu Lasersinterpulver verarbeitet wird.

18. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest eine Metallseife bzw. Metallseifenpartikel mit einer Lösung, die Polyamid aufweist, vermischt wird, wobei die Polyamid aufweisende Lösung das Polyamid entweder gelöst aufweist und das Lasersinterpulver durch Fällen erhalten wird oder die Lösung das Polyamid als Pulver suspendiert aufweist und das Lasersinterpulver durch Entfernen des Lösemittels erhalten wird.

19. Verfahren zur Herstellung von Formkörpern durch selektives Lasersintern von Sinterpulver gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 14.

20. Formkörper, hergestellt durch Laser-Sintern dadurch gekennzeichnet, dass er zumindest eine Metallseife und zumindest ein Polyamid aufweist.

21. Formkörper nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass er aus einem Polyamid besteht, welches pro Carbonamid-Gruppe zumindest 8 Kohlenstoffatome aufweist.

22. Formkörper nach Anspruch 20 oder 21, dadurch gekennzeichnet, dass er Polyamid 612, Polyamid 11 und/oder Polyamid 12 aufweist.

23. Formkörper nach einem der Ansprüche 20 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass er bezogen auf die Summe der vorhandenen Polyamide von 0,01 bis 30 Gew.-% Metallseife aufweist.

24. Formkörper nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass er bezogen auf die Summe der vorhandenen Polyamide von 0,5 bis 15 Gew.-% Metallseife aufweist.

25. Formkörper nach zumindest einem der Ansprüche 20 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallseife ein Natrium- oder Calciumsalz einer Alkanmonocarbonsäure ist.

26. Formkörper nach zumindest einem der Ansprüche 20 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass er Füllstoffe aufweist.

27. Formkörper nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, dass einer der Füllstoffe Glaspartikel sind.

28. Formkörper nach einem der Ansprüche 20 bis 27, dadurch gekennzeichnet, dass der Formkörper unter Verwendung von gealtertem Material hergestellt wird, welches einen Rekristallisationspeak und eine Kristallisationsenthalpie aufweist, die jeweils nicht kleiner sind als die des nicht gealterten Materials.

29. Formkörper nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, dass der Formkörper unter Verwendung von gealtertem Material hergestellt wird, welches einen höheren Rekristallisationspeak und eine höhere Kristallisationsenthalpie als das nicht gealterte Material aufweist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen